



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 293 110 5

(22) 30.07.86

(44) 18.11.87

(71) Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD

(72) Dinger, Frank, Dr. Dipl.-Chem.; Hauptmann, Peter, Prof. Dr. Dipl.-Phys.; Vahldieck, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Stricker, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Lebek, Werner; Kormann, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Zill, Wilfried, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Ermittlung des Verzweigungs- und Vernetzungsgrades von Polymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung des Verzweigungs- und Vernetzungsgrades von Polymeren, die in emulgierter oder suspendierter Form vorliegen. Das Verfahren ist für eine Anwendung nach und insbesondere während des Herstellungsprozesses geeignet, da das Ergebnis mit geringer zeitlicher Verzögerung vorliegt. Eine Beeinflussung des Herstellungsprozesses mit dem Ziel der Einstellung einer speziellen Endproduktqualität ist damit möglich. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als physikalisches Meßverfahren die Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles genutzt wird. In Abhängigkeit vom Verzweigungs- und Vernetzungsgrad werden bei einer definierten Polymerkonzentration unterschiedliche Ultraschallgeschwindigkeiten gemessen. Die Differenz zwischen gemessenen Ultraschallgeschwindigkeiten und Vergleichswerten für unvernetzte und nicht verzweigte Systeme ist ein quantitatives Maß für den Grad der Verzweigungen und Vernetzungen.

## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Bestimmung des Verzweigungs- und Vernetzungsgrades von Polymeren in Emulsion oder Suspension, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles in der Emulsion oder Suspension bestimmt wird und mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles von unter gleichen Bedingungen hergestellten linearen Polymeren in Beziehung gesetzt wird.
- 2: Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles während des Polymerherstellungsprozesses verfolgt wird und die Differenz gegenüber der bei gleichem Umsatz hergestellten linearen Polymeren bestimmt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein physikalisches Meßverfahren zur Ermittlung von Verzweigungen und Vernetzungen von Polymeren in emulgierter oder suspensierter Form während des Herstellungsprozesses und danach.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die Veränderungen, die verzweigte Polymere gegenüber linearen Polymeren bei gleicher gewichtsmittlerer Molmasse in verdünnten Lösungen bewirken, gemessen und zur Verzweigungscharakterisierung herangezogen werden. Es ist weiterhin bekannt, daß zur Ermittlung von Vernetzungen bei Polymeren Deformationsmessungen, Quellungsmessungen, Löslichkeitsuntersuchungen und in Spezialfällen die IR-Spektroskopie, Differentialthermoanalyse sowie die Pyrolysegaschromatographie genutzt werden. Allen Methoden ist gemeinsam, daß die Polymersubstanz erst in reiner Form isoliert werden muß und dann zum Teil wieder in speziellen Lösungsmitteln gelöst wird. Daran schließt sich die meist recht aufwendige analytische Charakterisierung an. Der Zeitbedarf ist in jedem Falle so hoch, daß eine kurzfristige Aussage und damit eine Rückkopplung auf den Herstellungsprozeß nicht möglich ist.

Zur Verzweigungsbestimmung wird das Verhältnis der Trägheitsradien oder ihnen adäquater Größen der verzweigten und linearen Polymeren bei gleicher Molmasse ermittelt. In der Praxis wird häufig die Grenzviskosität in guten Lösungsmitteln bestimmt (J. Vahldieck, G. Wigand, *Plaste und Kautschuk* 32 [1985] 214–215), so daß hierbei der Kontraktionsfaktor  $g'$  errechnet wird.

Grundsätzlich muß bei der Berechnung des Kontraktionsfaktors die Vergleichsgröße vom linearen Polymer (z. B. Trägheitsradius, Grenzviskosität) bekannt sein. Es muß also vor der Bestimmung des  $g'$ -Faktors eine gültige  $[\eta]/\bar{M}_w$ -Beziehung für lineare Polymere ermittelt werden.

Bei der Bestimmung des Kontraktionsfaktors einer konkreten Polymerprobe muß neben der Ermittlung der Grenzviskosität der Probe  $[\eta]$  verzweigt die Grenzviskosität der linearen Polymerprobe indirekt über die gewichtsmittlere Molmasse, die mit einer vom Verzweigungsgrad unabhängigen Bestimmungsmethode ermittelt wurde, über die  $[\eta]/\bar{M}_w$ -Beziehung für lineare Polymere errechnet werden. Zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse können folgende Verfahren herangezogen werden:

- Gelpermeationschromatographie (GPC—  
(M. R. Ambler, R. D. Mate u. J. R. Purdon; *J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed.* 12 [1974] 1759–1770)
- Lichtstreuungsmethode  
(D. Ortega, T. David, *Rev. gen. Caoutchouc Plast.* 57 [1980] Nr. 603, S. 93–98; M. Bohdanecky, V. Petrus u. a., *Acta Polymerica* 34 [1983] S. 28–34; J. Vahldieck, G. Wigand *Plaste und Kautschuk* 32 [1985] 214–215)
- Sedimentationsanalyse mittels Ultrazentrifuge  
(L. A. Nedoinova, L. R. Avdeeva, L. F. Korrischko, *Kaučuk i rezina* [1982] 11, S. 20–22)

Aus den Angaben ist zu erkennen, daß die Ermittlung des Kontraktionsfaktors sehr aufwendig ist. In der Praxis wird nur eine Abschätzung der Verzweigung über den  $g'$ -Wert dergestalt vorgenommen, daß mit sinkendem Wert unter 1 eine zunehmende Verzweigung vorliegt.

Für unterschiedlich vernetzte Polymere ist charakteristisch, daß sie ein unterschiedliches Deformationsverhalten bei mechanischer Beanspruchung zeigen. Spannungs-Dehnungs-Messungen, Kompressionsmessungen und Torsionsschwingungsmessungen können deshalb zur Vernetzungscharakterisierung herangezogen werden. Die unterschiedliche Aufweitung des Netzwerkes bei Eindringen von Lösungsmitteln wird bei der Quellungsmessung und das unterschiedliche Lösungsverhalten von vernetzten und unvernetzten Polymeren bei Löslichkeitsuntersuchungen (Sol-Gel-Analyse) zur Netzwerkcharakterisierung genutzt.

Löslichkeitsuntersuchungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln — Chloroform, Trichlorethylen, Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid — und in unterschiedlichen Zeiträumen (bis zu 60 h) werden beispielsweise in den Schriften DE 2222 730, DE 2 139 262, DE 2 262 164, DE 2 512 589, DE 2 364 364, DE 2 620 738, Can 863 406, US 3 301 809 für eine Vernetzungscharakterisierung ausschließlich nach dem Herstellungsprozeß genutzt. Quellungsuntersuchungen dienen beispielsweise in den Schriften DE 727 955, DE 2 512 589 und US 3 301 809 zur Ermittlung der Vernetzungen. Es ist kein Beispiel bekannt, wo kurzfristig Informationen über Verzweigungen und Vernetzungen geliefert und für eine Steuerung des Herstellungsprozesses genutzt werden.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, den Grad der Verzweigungen und Vernetzungen von Polymeren unmittelbar während des Herstellungsprozesses oder danach mit geringer zeitlicher Verzögerung zu erfassen, so daß der Polymerisationsprozeß dahingehend beeinflußt werden kann, daß eine gezielte Qualität des Endproduktes in engen Grenzen einstellbar ist.

#### Darstellung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Meßverfahren zu entwickeln, das empfindlich auf Verzweigungen und Vernetzungen bei Polymeren reagiert und im Gegensatz zu den bisher verwendeten Verfahren unmittelbar und ohne bzw. mit geringer Zeitverzögerung einen dem Grad der Verzweigung und Vernetzung proportionalen Meßwert liefert. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in der Polymer-Emulsion oder -Suspension bestimmt wird und mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit von unter gleichen Bedingungen hergestellten linearen Polymeren in Beziehung gesetzt wird. Das Verfahren kann insbesondere zur Verfolgung des Verzweigungs- und Vernetzungsgrades von Polymeren während des Herstellungsprozesses genutzt werden. Hierzu wird erfindungsgemäß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles des Polymeren in Emulsion oder Suspension über den Umsatz verfolgt und die Differenz derselben bei der Bildung verzweigter oder vernetzter Polymerprodukte gegenüber der bei der Bildung linearer Polymerprodukte herangezogen, wobei für jede Polymerenart eine Kalibrierung des Verzweigungs- und Vernetzungsgrades mit herkömmlichen Charakterisierungsmethoden in Korrelation zur Differenz der Ausbreitungsgeschwindigkeiten für das verzweigte und lineare Polymere erfolgen muß. Überraschend wurde nämlich gefunden, daß verzweigte oder vernetzte Polymere in Emulsion oder Suspension unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit gegenüber linearen Polymeren besitzen. Das war nicht zu erwarten, da bisher bekannt war, daß die Schallgeschwindigkeit der Polymerteilchen in Emulsion oder Suspension primär durch andere Effekte, wie beispielsweise die Adsorption nieder- oder hochmolekularer Verbindungen auf der äußeren oder inneren Teilchenoberfläche und die Quellung des Polymeren durch Monomere oder organische Lösungsmittel beeinflußt wird.

Nach der Bestimmung der Korrelationsbeziehung zwischen Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad und der Differenz der Ultraschall-Ausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen verzweigten bzw. vernetzten Polymeren und linearen Polymeren kann unmittelbar durch Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles während des Polymerherstellungsprozesses der Verzweigungs- oder Vernetzungsgrad ermittelt werden und der Prozeß unter Bildung der gewünschten Polymerstrukturen gesteuert werden.

#### Ausführungsbeispiel

Anhand eines Ausführungsbeispiels soll der Gegenstand der Erfindung näher beschrieben werden.

Es ist bekannt, daß bei der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styren zur Herstellung von Synthesekautschuk (SBR) mit steigendem Umsatz Verzweigungen der Polymerkette auftreten. Wenn diese ein bestimmtes Maß überschreiten, wirken sie sich nachteilig auf die Qualität des SBR aus. Man kann den Verzweigungsgrad durch die Reglerdosierung im Zusammenhang mit der Einstellung der massenmittleren Molmasse beeinflussen.

Zur Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls im Polymerisationssystem wurde ein Impuls-Laufzeit-Verfahren eingesetzt, mit dem die Ultraschallgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von  $10^{-4}$  bestimmt werden konnte. Die Meßfrequenz betrug 1 MHz. Die Feststoffkonzentration und damit der Umsatz wurden gravimetrisch bestimmt. Für die Polymerisation wurde folgende Rezeptur zugrundegelegt:

Phasenverhältnis Monomere zu wäßriger Phase 1:1,82

70 Teile Butadien;  
30 Teile Styren  
5,1 Teile Emulgator (Harz-/Fettsäureseife)  
0,1 Teile Diisopropylbenzenmonohydroperoxid  
0,026 Teile Chelaplex III  
0,020 Teile Eisen-II-sulfat  
0,8 Teile Rongalit  
0,15–0,5 Teile tert. Dodecylmercaptan (Regler)  
Polymerisationstemperatur  $283 \pm 0,2$  K

Die Versuche wurden in einem 2l-Glasautoklaven TLA30 durchgeführt, wobei in die Bodenplatte der Ultraschallgeber und -empfänger eingebaut wurden. Figur 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der gemessenen Ultraschallgeschwindigkeit c in Meter pro Sekunde während der Polymerisation und dem gravimetrisch bestimmten Umsatz in Prozent. Kurve A stellt die Bezugskurve für unverzweigte Polymere dar, sie wurde durch eine Polymerisation mit hohem Reglereinsatz (0,5 % bezogen auf das Monomere) im Bereich bis 40% Umsatz und Extrapolation der Kurve auf höhere Umsätze erhalten, da Verzweigungen bei

höheren Umsätzen auch bei hohem Reglereinsatz nicht auszuschließen sind. Kurve B wurde durch eine Polymerisation mit mittlerem Reglereinsatz (0,25%) und Kurve C mit geringem Reglereinsatz (0,15%) erhalten. Man sieht, daß bei den Kurven B und C im Umsatzbereich 40–55% eine Zunahme des Anstieges erfolgt, was auf das verstärkte Auftreten von Verzweigungen ab diesem Umsatzbereich zurückzuführen ist.

Als Vergleichsmaß zur Ermittlung der Verzweigungen wurde der Kontraktionsfaktor

$$g' = \frac{[\eta]_{\text{verzweigt}}}{[\eta]_{\text{linear}}}$$

herangezogen. Er stellt das Verhältnis der Grenzviskosität des verzweigten Polymeren (gemessen) zur Grenzviskosität des unverzweigten Polymeren bei gleicher massenmittlerer Molmasse in Toluol bei 298 K dar.

Bei einem Wert von 1 liegt unverzweigtes Polymeres vor, mit abnehmenden Wert nimmt die Zahl der Verzweigungen zu. Für die Polymerisation B und C wurden folgende Werte erhalten:

Polymerisation	Umsatz (%)	mittlere Molmasse (g/Mol)	g'-Faktor
B	49,3	$0,63 \cdot 10^6$	0,79
	58,4	$1,1 \cdot 10^6$	0,63
	75,6	$1,8 \cdot 10^6$	0,50
C	53,3	$2,2 \cdot 10^6$	0,55
	61,4	$2,4 \cdot 10^6$	0,46
	72,4	$7,0 \cdot 10^6$	0,30

Die Größe der massenmittleren Molmasse hat oberhalb eines bestimmten, bereits nach Abschluß der Teilchenbildungsphase erreichten Grenzwertes keinen Einfluß mehr auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalles in der Polymerphase. Den ermittelten Zusammenhang zwischen der Differenz des Kontraktionsfaktors  $\Delta g' = 1 - g'$  und der zugehörigen Ultraschallgeschwindigkeitsdifferenz zwischen Meßwert  $c$  und Ausgangswert  $c_0$   $\Delta c = c - c_0$  zeigt Figur 2.  $\Delta c$  steigt quadratisch mit  $\Delta g'$  an, es wurde eine Parabel folgender Formel angepaßt:

$$g' = 0,08 + \sqrt{0,0048 (\Delta c - 6)} \quad (1)$$

Für die Bezugskurve A gilt folgender Zusammenhang:

$$c = 1267 + 1,787 \cdot U \left( \frac{m}{s} \right) \quad (2)$$

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen ist bei bekannten Schallgeschwindigkeiten und Umsätzen der Kontraktionsfaktor  $g'$  berechenbar zu:

$$g' = 1 - \{0,08 + \sqrt{0,0048 [c - (1267 + 1,787 \cdot U) - 6]}\} \quad (3)$$

Damit ist durch Ermittlung der Ultraschallgeschwindigkeit und des Umsatzes sofort eine Aussage über den Verzweigungsgrad in SBR zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion möglich.



